Beiträge

zur

Kenntniss der Oxydationsvorgänge im Erdboden.

Inaugural-Dissertation

der

medicinischen Fakultät der kgl. Universität Erlangen

behufs

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt am 31. März 1888

von

Andreas Kraus,
pract. Arzt aus Thanstein.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Erlangen 1888.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Beiträge

zur

Kenntniss der Oxydationsvorgänge im Erdboden.

Inaugural-Dissertation

der

medicinischen Fakultät der kgl. Universität Erlangen

behufs

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt am 31. März 1888

von

Andreas Kraus,
pract. Arzt aus Thanstein.

Erlangen 1888.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

ACAD.
Digitized by the Internet Archive
in 2026
https://archive.org/details/IA41546422_0210

Der Hauptunterschied zwischen der atmosphärischen Luft und der Bodenluft besteht in der chemischen Zusammensetzung, wonach letztere einen geringeren Gehalt an Sauerstoff und einen grösseren an Kohlensäure zeigt. Während der Kohlensäuregehalt der atmosphärischen Luft selten den Wert von 0,04% übersteigt, kann der der Grundluft sogar bis über 14% steigen, wie v. Fodor in Pest und Andere nachgewiesen haben. Selbst in der Bodenluft ist der Kohlensäuregehalt nicht überall gleich, sondern schwankt sehr, so ist z. B. derselbe in den Städten geringer als auf dem Lande. Auch an demselselben Orte zeigt sich ein deutlicher Unterschied in Bezug auf Kohlensäuregehalt in der Zeit. Im Winter findet sich durchschnittlich stets weniger Kohlensäure in der Grundluft als im Sommer, ausgenommen, wenn eine Schneedecke über dem Boden lagert, in welchem Falle der Kohlensäuregehalt steigt. Die Schneedecke vermindert nämlich die Diffusion zwischen der Kohlensäure des Bodens und der atmosphärischen Luft, hält daher die Kohlensäure im Boden zurück, infolge dessen der Gehalt grösser wird [1]). Der Boden ist in den tieferen Schichten feucht und in letzteren gehen die Wechselprozesse der organischen Substanzen und der mit ihnen in Berührung kommenden Luft hauptsächlich vor sich. In

1) Vgl. J. Rosenthal, Vorlesungen über öffentliche und private Gesundheitspflege p. 32.

den oberen Schichten ist dies weniger der Fall, aber alle Kohlensäure kann nur nach oben entweichen. Kohlensäure und Sauerstoff begegnen sich also, demnach muss erstere von oben nach unten zu-, letzterer abnehmen. Dass die Kohlensäure im Boden durch Oxydation kohlenstoffhaltiger Substanzen entsteht, ist unzweifelhaft; denn wie die Luft dort reicher an Kohlensäure ist, so ist sie ärmer an Sauerstoff und der Mindergehalt der Bodenluft an Sauerstoff entspricht nahezu dem Mehrgehalt derselben an Kohlensäure, beziehungsweise dem in der Kohlensäure gebundenen Sauerstoff. Die Entstehung von Kohlensäure aus kohlensauren Salzen, soweit diese überhaupt vorkommt, kann den absoluten Sauerstoffgehalt der Bodenluft nicht beeinflussen, da sie zu ihrer Entstehung des Luftsauerstoffs nicht mehr bedarf. Also entsteht im Boden Kohlensäure auf Kosten des Sauerstoffes und zwar sicher durch Oxydation organischer Substanzen. Der Zerfall der organischen Substanzen, welche sich im Boden vorfinden oder diesem zugeführt werden, d. h. Pflanzen, Pflanzenreste und Abfallstoffe, ist chemisch ein sehr complicirter Prozess und führt wohl in den seltensten Fällen unmittelbar zu den nicht weiterer Umwandlung verfallenden Produkten der Zersetzung aller organischen stickstoffhaltigen und stickstofffreien Substanzen wie Kohlensäure, Salpetersäure und Ammoniak. Die Zwischenstufen dieses Zerfalls können unter Umständen wohl charakterisirte chemische Verbindungen sein, immer aber werden sie unter der unausgesetzten Einwirkung des Sauerstoffes dem letzten Oxydationsgrade entgegengeführt werden. Daher gestattet uns die Menge der in der Grundluft sich vorfindenden Kohlensäure einen, wenn auch nur unsicheren Rückschluss auf die in dem Boden der freiwilligen Zersetzung anheimgegebenen organischen Substanzen. Aber die Bedingungen für diese Oxydationsvorgänge sind nicht überall die gleichen, da die organischen Substanzen im

Boden nicht an allen Orten in gleicher Weise vorhanden sind. So zeigt die Grundluft der Wüste geringen Kohlensäuregehalt, da weniger organische Substanzen sich vorfinden. Sind aber die Verunreinigungen durch jene sehr gross, so kann auch viel Kohlensäure entstehen. Ausserdem gehen die Oxydationsprozesse nicht immer mit gleicher Energie vor sich, und entweicht nicht überall gleichmässig schnell und leicht die gebildete Kohlensäure. Desshalb findet man z. B. im lockeren sehr durchlässigem Geröllboden meist weniger Kohlensäure als im dichten, weniger durchlässigem. Aus demselben Grunde finden wir in den oberen Schichten des Bodens in der Regel weniger Kohlensäure als in den tieferen.

Der Sauerstoff ist aber nicht die alleinige Ursache für die Bildung von Kohlensäure, sondern es bedarf hiezu notwendiger Weise, so scheint es, noch der Mitwirkung von Mikroorganismen. Nach Koch sind nämlich die oberen Erdschichten reich an Bakterien der ververschiedensten Art, die aber schon bei 1 Meter Tiefe viel seltener werden. Dass die Oxydation organischer Massen nicht ohne Mitwirkung von Bakterien allein durch den Sauerstoff der Luft vor sich gehen könne, ist freilich nicht nachgewiesen, aber die allgemeine Erfahrung zeigt uns, dass die Zersetzungsvorgänge auf der Oberfläche und in den obersten Schichten des Erdbodens ungleich lebhafter stattfinden als in den tieferen Schichten desselben und wir müssen hieraus schliessen, dass die in den oberen Schichten reichlich vorhandenen Mikroorganismen mindestens in hohem Grade die Zersetzung organischer Massen beschleunigen, wenn auch ihre Mitwirkung nicht unbedingt notwendig ist.

Zur Lösung dieser allgemein interessirenden Frage nach der Rolle, welche die Mikroorganismen bei den in Rede stehenden Vorgängen spielen, habe ich versucht, einen kleinen Beitrag zu liefern und teile im Folgenden die von mir angestellten Experimente und gewon-

nenen Resultate mit. Ich habe in einer Reihe von Versuchen bestimmte organische Verbindungen der langsamen Oxydation unterworfen, indem ich die Bedingungen herzustellen versuchte, wie sie im Erdboden vorliegen und indem ich zugleich die Einwirkung der Mikroorganismen bestehen liess oder einschränkte oder ausschloss. Als Mass für den Grad der bei den einzelnen Versuchen stattgehabten Oxydation galt mir die dabei auftretende Kohlensäure, wie ja auch nach den vorstehenden Bemerkungen die in der Bodenluft auftretende Kohlensäure den Massstab abgibt für die Oxydationsvorgänge im Erdboden. Die Bestimmung der Kohlensäure geschah nach der bekannten von Pettenkofer angegebenen Methode, die ich für meine Zwecke in folgender Weise verwertete.

Ich stellte mir 12 Liter kaltgesättigter Barytlösung, der auf je 1 Liter 1 Gramm Chlorbaryum zugefügt wurde, her und bewahrte dieselbe in einer Flasche auf, die so eingerichtet war, dass sie durch einen Heber die Lösung abzulassen gestattet. Nach Rosenthal[1]) empfiehlt es sich, die Flasche so einzurichten, dass die beim Ablassen des Barytwassers eingesogene Luft erst durch ein U förmiges Rohr streicht, das mit kleinen Stückchen von Aetznatron gefüllt ist. Dadurch wird alle Kohlensäure oder Chlorwasserstoff u. dgl., welche etwa in der Laboratoriumsluft enthalten sein könnten, zurückgehalten. Von der so hergestellten und mit Oxalsäure genau titrirten Barytlösung wurde eine genau abgemessene Menge (360 Cc.) in eine 1,10 Meter lange Pettenkofer'sche Röhre eingefüllt und die bei der Zersetzung der organischen Verbindung sich bildende Kohlensäure darin aufgefangen. Nach Beendigung des Versuches wurde alsdann die über dem Niederschlage von kohlensaurem Baryt stehende klare Lösung wiederum mit Oxalsäure titrirt. Die von

1) Vorlesungen S. 28.

mir angewendete Oxalsäure bereitete ich in der Weise, dass von reiner crystallisirter Säure ($C_2H_2O_4 + 2H_2O$) (Kahlbaum), welche einige Tage im Exsiccator gestanden hatte, 28,635 Gramm abgewogen, in destillirtem Wasser gelöst und die Lösung zu 1 Liter aufgefüllt wurde. Wie Flügge[1]) angegeben hat, empfiehlt es sich, den Gehalt der Oxalsäurelösung so zu wählen, dass 1 Cc. derselben ein Milligramm CO_2 entspricht. Da CO_2: ($C_2H_2O_4 + 2H_2O$) = 44 : 126 = 1 : 2,8635 ist, so ergibt sich hieraus der Concentrationsgrad für die Oxalsäureläsung. Eine Säure, welche 2,8635 gr. ($C_2H_2O_4 + 2H_2O$) im Liter enthält, eignet sich am besten zur Bestimmung der CO_2 in der Boden- oder der Zimmerluft. Für meine Versuche wählte ich indess eine 10fach stärkere Säure, da ich zugleich eine gesättigte Barytlösung verwendete, und da anderen Falles die Titration weniger leicht und 1 Centgr. CO_2 rasch ausführbar gewesen wäre. Es entspricht also 1 Cc. der 28,635 gr. im Liter enthaltenden Säure 1 Centgr. CO_2.

I. Versuch.

Zu diesem Versuche wurde gewöhnlicher Sand verwendet, der ordentlich ausgewaschen und dann einer Temperatur von ungefähr 200° C. längere Zeit ausgesetzt wurde, so dass man sicher annehmen durfte, derselbe sei frei von allen organischen Substanzen; dagegen aber war er nicht frei von den in der Luft befindlichen Mikroorganismen, die ja leicht beim Füllen der Flasche mit Sand eindringen konnten. Diesem Sande wurden nun 3 gr. Citronensäure in 3% wässeriger Lösung zugesetzt, worauf die Flasche in den Apparat, den beigegebene Zeichnung näher veranschaulicht, eingefügt wurde. Der Luftstrom, der durch den Sand streichen sollte, wurde durch zwei Vorlagen geleitet, von denen die eine mit Kalilauge, die andere mit kaligetränkten Bimssteinstück-

1) Flügge, hyg. Untersuchungsmeth. Leipz. 1881 pag. 137.

chen gefüllt war, so dass alle CO_2 der atmosphärischen Luft absorbirt wurde. Die kohlensäurefreie Luft ging nun durch die mit Sand gefüllte Flasche zur Pettenkofer'schen Röhre. Die zwischen diesen beiden befindlichen Flaschen dienten nur zur Sicherheit, um das durch etwaigen unregelmässigen Fluss der Pumpe zurücktretende Barytwasser nicht zu verlieren. In die Pettenkofer'sche Röhre trat die Luft durch ein Ventil, wie es Rosenthal bei ähnlichen Versuchen bereits seit längerer Zeit angewendet hat. Dieses Ventil besteht aus einem Gummischlauch, welcher über das in die Pettenkofer'sche Röhre mündende Glasrohr gezogen und an seinem unteren Ende durch ein mit ganz schmaler eingefeilten Rinne versehenes Zinkplättchen verschlossen ist. Ein solches Ventil gestattet der Luft nur Durchtritt in ganz kleinen Bläschen und sichert eine vollkommene Absorption der in der Durchgangsluft enthaltenen CO_2. Die Röhre wurde gefüllt mit 260 Cc. Barytlösung, so dass, wenn die Luftbläschen ganz langsam durch die etwas geneigte Röhre durchstrichen, die allenfalls sich ergebende CO_2 leicht und vollständig darin gebunden werden konnte. Die Röhre stand mit einer Wasserpumpe in Verbindung, die einen ziemlich gleichmässigen Luftstrom durch den ganzen Apparat zu leiten gestattete. Zwischen Pettenkofer'schen Röhre und Pumpe wurde eine Sicherheitsflasche eingeschaltet, die mit einer specifisch schweren Flüssigkeit (Quecksilber oder Glycerin) gefüllt war und einen dreifach durchbohrten Stopfen trug. Zwei Durchbohrungen trugen die dicht unter dem Stopfen endigenden Glasröhren, welche einerseits mit der Pumpe, andrerseits mit der Pettenkofer'schen Röhre verbunden waren; durch die dritte Durchbohrung wurde ein mit der Zimmerluft frei communicirendes Glasrohr soweit in die Flüssigkeit eingeführt, dass bei einer plötzlich eintretenden Erhöhung der Saugwirkung Zimmerluft in die Sicherheitsflasche eingesogen und so ein

Schwanken des durch die Pettenkofer'sche Röhre gehenden Luftstromes vermieden wurde.

Im Verlauf von 3 Tagen hatte sich nicht nur eine starke Trübung, sondern auch ein deutlicher Niederschlag von kohlensaurem Baryt gebildet. Zur Bestimmung der Kohlensäure entnahm ich 26 Cc. von der klaren Flüssigkeit, um sie zu titriren. Die Titration der von mir zu allen Versuchen verwendeten Barytlösung mit Oxalsäure, bei welcher Rosolsäure als Indicator diente, hatte ergeben, dass 2,15 Cc. dieser Lösung durch 1 Cc. der 2,8635% Oxsalsäure neutralisirt wurden. Bei der Titration der nach dem 1. Versuche aus der Pettenkofer'schen Röhre entnommenen Lösung verbrauchte ich auf 26 Cc. Barytlösung 6 Cc. Oxalsäure. 26 Cc. der ursprünglichen Lösung würden dagegen 11,7 Cc. Oxalsäure erfordert haben. Die Differenz 11,7—6 = 5,7 gibt nach der vorausgegangenen Erläuterung direkt das Gewicht der absorbirten Kohlensäure an. Dasselbe betrug für 26 Cc. der Barytlösung in der Röhre 0,057 gr. mithin für 260 Cc. 0,57 gr.

Da die Kohlensäureentwicklung nach drei Tagen nur wenig abgeschwächt schien, so wurde eine neue Pettenkofer'sche Röhre, welche 350 Cc. Barytlösung enthielt, vorgelegt und durch diese der Luftstrom hindurchgesogen. Nach weiteren 2 Tagen brach ich den Versuch ab, da die Entwicklung von Kohlensäure auffallend nachliess, und titrirte die Barytlösung: 35 Cc. Barytlösung erforderten 11,8 Oxals., während sie nötig hätten 16 Cc. Oxals. 16 — 11,8 = 4,2.

Die Kohlensäure betrug somit 0,42 gr. Im ganzen ergab also der 1. Versuch 0,57 + 0,42 = 0,99 gr. CO_2.

Dass am 6. Tage eine erhebliche Menge von Kohlensäure nicht mehr entwickelt wurde, zeigte sich daran, dass in einer zur Prüfung vorgelegten Barytlösung nur eine unbedeutende Trübung entstand. Ich habe darauf verzichtet, sowohl diesen Versuch als alle folgenden so-

lange fortzusetzen, bis die Kohlensäureentwicklung vollständig aufhörte, weil anzunehmen ist, dass dieser Punkt erst nach sehr langer Zeit eintritt und weil eine quantitative Gewinnung der Kohlensäure für die von mir unternommenen Versuche nicht unerlässlich schien. Um aber zu entscheiden, ob die Gegenwart von Feuchtigkeit die Zersetzung der etwa noch unangegriffenen Citronensäure herbeiführen könne, gab ich am 6. Tage 100 Cc. destillirten Wassers in das Sandgefäss und liess den Luftstrom noch einen Tag durch die Flasche streichen. Ein Resultat konnte ich nicht beobachten.

Im Anschluss an diesen Versuch wurde der Flascheninhalt mit wenig siedendem Wasser ausgewaschen, um so den Rest unzersetzter Citronensäure und diejenigen Substanzen zu gewinnen, welche neben der Kohlensäure etwa aus der Citronensäure entstanden sein könnten. Das wässerige Extract, welches klar und von hellgelber Farbe war, und neutral reagirte, wurde nach dem Eindampfen auf Essigsäure und Oxalsäure, welche beide bei der durch verschiedene chemische Agentien zu bewirkenden Oxydation der Citronensäure entstehen können (Oxydation durch conc. Salpetersäure, bei der Kalischmelze) geprüft. Oxalsäure konnte als Calciumoxalat nicht nachgewiesen werden, wohl aber wurde beim Erwärmen der Flüssigkeit mit conc. Schwefelsäure und Alcohol Essigäthergeruch beobachtet. In erheblicher Menge hatte sich Essigsäure nicht gebildet; denn ich erhielt beim Eindampfen der Flüssigkeit mit wenig Tropfen Natronlauge keine Crystallisation von Natriumacetat.

II. Versuch.

Zerkleinerte, mit siedendem Wasser mehrfach gewaschene Holzkohle wurde in ein etwa 1 Liter fassendes Blechgefäss eingefüllt und in diesem zwei Stunden lang mit strömendem Dampf behandelt. Alsdann wurde auf

die Kohle eine durch Kochen sterilisirte Citronensäurelösung (3 gr. in 100 Cc. Wasser) aufgesaugt und das Gefäss in den Apparat eingefügt. Ich nahm darauf Bedacht, dass die in das Gefäss eintretende Luft entweder durch eine vorgelegte Kaliflasche oder durch eine sterilisirte mit Baumwolle verstopfte Glasröhre eintreten konnte, dass also den Mikroorganismen der Zugang abgeschnitten war. Die in gleicher Weise wie im vorigen Versuch von Kohlensäure befreite Luft wurde 4 Tage lang durch das Kohlegefäss geleitet und die allmählig sich entwickelnde Kohlensäure in 350 Cc. Barytlösung aufgefangen.

Es zeigte sich ein reichlicher Niederschlag von Baryumcarbonat in der Röhre. Die Titration ergab:

35 Cc. Barytlösung	12,2 Oxalsäure.
Somit betrug die Kohlensäure	0,38 gr.

Es wurden neuerdings 325 Cc. der Barytlösung in die Röhre gebracht, um zu beobachten, ob weitere Kohlensäure sich entwickeln würde. Ich konnte jedoch nichts ersehen.

III. Versuch.

Der beim ersten Versuch verwendete Sand wurde, nachdem keine Kohlensäure sich mehr entwickelte, wiederholt durch Wasserdampf zu sterilisiren versucht und demselben die Citronensäurelösung zugesetzt. Nach 4 Tagen wurde der Versuch abgebrochen und beim Titriren folgendes Resultat gewonnen: In der Röhre befanden sich 325 Cc. Barytlösung. 32,5 Bar. brauchten 7,4 Oxals.; notwendig wären 14,8, somit betrug die Kohlensäure 0,74 gr.

IV. Versuch.

In das beim 2. Versuch benützte mit Holzkohle gefüllte Gefäss wurde von Neuem Citronensäurelösung eingebracht und ohne vorhergegangene Behandlung mit Wasserdampf 5 Tage lang dem kohlensäurefreien Luft-

strom ausgesetzt. Nach dieser Zeit brach ich den Versuch ab, titrirte und erhielt folgendes Resultat:

32,5 Cc. Barytlösung bedurften 7,4 Oxalsäure.

Nötig wären 14,8, somit betrug die Kohlensäure 0,74 gr.

V. Versuch.

Zu diesem Versuche benutzte ich grobkörniges Glaspulver, welches ich in ein Blechgefäss füllte und durch 2 Stunden lang sie durch strömenden Dampf zu sterilisiren versuchte. Unter vorsichtigem Abschluss der Luft brachte ich die Citronensäurelösung in das Gefäss und, nachdem ich die Röhre mit 325 Cc. Barytlösung vorgelegt hatte, liess ich den Luftstrom 4 Tage lang durchstreichen. Nach Beendigung des Versuches und erfolgter Titration ergab sich folgendes Resultat:

32,5 Cc. Barytlösung 13,4 Oxalsäure

Betrag der Kohlensäure: 0,14 gr.

VI. Versuch.

Wofern, wie es nach dem vorhergehenden Versuch scheinen könnte, die Oxydation allein durch den Luftsauerstoff herbeizuführen ist, so musste dieses Resultat auch dann zu erreichen sein, wenn durch eine Citronensäurelösung längere Zeit ein Strom atmosphärischer Luft geleitet würde. Zu diesem Zwecke stellte ich mir einen Apparat her, der aus 2 mit einander durch Gummischläuche verbundenen Kolben bestand, von denen jeder wiederum durch Kalivorlagen mit der äusseren Luft communicirte. Den einen Kolben füllte ich mit Citronensäurelösung, den anderen mit Barytwasser. Der gesammte Apparat wurde dreimal durch längeres Kochen der Lösungen vollständig sterilisirt und dann mit der Saugpumpe verbunden. Nach siebentägigem Durchsaugen des kohlensäurefreien Luftstromes zeigte sich noch nicht die geringste Trübung durch Baryumcarbonat.

VII. Versuch.

Ich füllte eine Flasche mit gründlich ausgewaschenem und nachher mit einem Dampfstrom längere Zeit behandeltem Sand, goss auf demselben unter Luftabschluss eine durch Kochen sterilisirte Citronensäurelösung, die mit Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt war, und unterwarf ihn 5 Tage der Einwirkung eines kohlensäurefreien Luftstromes. Es zeigte sich in der Röhre eine Trübung; die Titration der Barytflüssigkeit ergab die Bildung von 0,44 gr. Kohlensäure.

VIII. Versuch.

Unreiner von organischen Substanzen und Mikroorganismen nicht befreiter Sand wurde in eine Flasche gefüllt und in den Apparat eingefügt, dann einen Tag lang dem Luftstrom ausgesetzt, bis keine weitere Trübung in der Pettenkofer'schen Röhre sich zeigte. Hierauf wurde diesem Sande wie im vorigen Versuche citronensaures Natrium zugesetzt und dem durchgehenden Luftstrom ausgesetzt. Nach 4 Tagen brach ich den Versuch ab. Bei der Titration erhielt ich folgendes Resultat:

32,5 Cc. Barytlösung 6,6 Oxalsäure,
somit 0,82 gr. CO_2.

IX. Versuch.

Holzkohle wurde gehörig ausgewaschen und in dem Blechgefäss mit Dampfstrom behandelt. Hierauf erfolgte ein Zusatz von Weinsäurelösung (3 gr. in 100 Cc. Wasser) und Einschaltung in den Apparat. Nach 4 Tagen titrirte ich und kam zu folgendem Resultat:

32,5 Cc. Barytlösung 7,6 Oxalsäure.
Der Betrag der Kohlensäure = 0,72 gr.

X. Versuch.

Hiezu benützte ich wieder gründlich ausgewaschenen, sterilisirten Sand. Diesem setzte ich eine Weinsäurelösung zu, die mit Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt war. Nach 3 Tagen brach ich den Versuch ab, da sich in der Pettenkofer'schen Röhre nur eine minimale Trübung gezeigt hat, so dass ich von der Titration der Barytflüssigkeit absah.

XI. Versuch.

Zu diesem Versuche verwendete ich gewöhnliche Gartenerde. Die damit gefüllte Flasche schaltete ich in den Apparat ein und liess einen Tag lang einen Luftstrom durch, um die in der Erde etwa befindliche Kohlensäure ausscheiden zu können. Dann setzte ich derselben citronensaures Natrium zu und nach Verlauf von 4 Tagen entnahm ich das gewöhnliche Volumen der Barytflüssigkeit und titrirte. Das Resultat war folgendes:

32,5 Barytlösung	6,3 Oxalsäure.
Somit der Betrag der Kohlensäure	0,85 gr.

Um ein Urteil über die von mir erhaltenen Resultate zu gewinnen, ist es nötig, die Zersetzung der Citronensäure, welche letztere unter oxydirenden Einflüssen erleiden kann, vom chemischen Standpunkte aus etwas näher zu betrachten.

Eine chemische Gleichung für den Zerfall der Citronensäure durch Oxydation mittels des Sauerstoffs der Luft mit oder ohne Einwirkung von Mikroorganismen lässt sich nicht aufstellen. Soviel aber darf sicher angenommen werden, dass die Carboxylgruppen der Citronensäure bei einer solchen Oxydation leichter CO_2 liefern werden als die Kohlenstoffatome des Oxyallylradicals. Der Constitution der Citronensäure als der Oxyallyltricarbonsäure entspricht folgendes Schema:

$$\begin{array}{l} CH_2 - COOH \\ | \\ C\,(OH) - COOH + H_2O. \\ | \\ CH_2 - COOH. \end{array}$$

Wenn beim Zerfall dieses Moleküls Kohlensäure in grösserer Menge auftritt, so liegt es nahe, die Spaltung so zu deuten, dass die drei Carboxylgruppen die Kohlensäure lieferten, während zugleich Aceton, Essigsäure, Oxalsäure oder noch andere Verbindungen entstanden. Da die Citronensäure mit einem Molekül Wasser crystallisirt, so berechnete sich aus der Bruttoformel

$$C_6H_8O_7 + H_2O = C_6H_{10}O_8$$

ihre procentische Zusammensetzung:

$$\begin{array}{l} C_6 = 72 = 34{,}26\,\% \text{ C.} \\ H_{10} = 10 = 4{,}76\,\% \text{ H.} \\ O_8 = 128 = 60{,}95\,\% \text{ O.} \end{array}$$

Unter obiger Voraussetzung finden wir in der Citronensäure von 34,26% Gesammtkohlenstoff 17,13% Kohlenstoff, bei welchem wir eine verhältnismässig leichte Oxydation zur Kohlensäure erwarten können. Ich habe bei der Mehrzahl meiner Versuche 3 gr. crystallisirter Citronensäure verwendet. Von diesen 3 gr. Säure würden mithin $\frac{3 \times 17{,}13}{100}$ gr. C. in Rechnung zu ziehen sein. Nun entspricht 1 Atom C. 1 Molekül CO_2 d. h. 12 Gewichtsteile C. liefern 44 Gew. Thl. CO_2. Wir können daher, falls der in 3 gr. Citronensäure enthaltene leicht oxydirbare Kohlenstoff $\frac{3 \times 17{,}13}{100} = 0{,}5139$ gr. C. vollständig in CO_2 übergeht, aus dieser Menge 1,8843 gr. Kohlensäure erwarten.

Diese Menge CO_2 wurde niemals erreicht, was nicht Wunder nehmen kann, da der Zerfall der Citronensäure in verschiedener Richtung erfolgen und sehr wechselnde

Mengen CO_2 liefern kann und da ferner niemals die vollständige, vielleicht erst in sehr langer Zeit sich vollziehende Zersetzung der Säure abgewartet wurde. Berechnen wir die in unseren Versuchen gefundene Kohlensäure procentisch auf die günstigsten Falls aus der Citronensäure zu gewinnende Quantität Kohlensäure, so kommen wir zu folgenden in nebenstehender Tabelle angegebenen Resultaten:

Versuch	100 Teile $C_6H_8O_7 + H_2O$ enthalten: Kohlenstoff $C\alpha$	leicht oxydirbaren Kohlenstoff $C\beta$	können ergeben: $(CO_2)\alpha$	haben ergeben: $(CO_2)\beta$	$\frac{(CO_2)\beta}{(CO_2)\alpha} \times 100$	
I.	34,26	17,13	62,81	33	52,53	Reiner, nicht sterisilirter Sand u. Citronensäure.
II.	34,26	17,13	62,81	12,66	20,15	Holzkohle im Dampfstrom sterilisirt.
III.	34,26	17,13	62,81	24,66	39,25	Sand im Dampfstrom sterilisirt.
IV.	34,26	17,13	62,81	24,66	39,25	Holzkohle nicht von neuem sterilisirt.
V.	34,26	17,13	62,81	4,66	7,41	Glas pulverisirt, im Dampfstrom sterilisirt.
VI.	34,26	17,13	62,81	—	—	Wässerige Citronensäurelösung ohne Substrat durch Kochen sterilisirt.
VII.	34,26	17,13	62,81	14,66	23,34	Sand im Dampfstrom sterilisirt + citronensaurem Natrium.
VIII.	34,26	17,13	62,81	27,33	43,51	Unreiner Sand + citronens. Natrium.

Für den bei langsamer Oxydation eintretenden Zerfall der Weinsäure, welche ich zu den 3 letzten Versuchen verwendete, lassen sich dieselben Voraussetzungen machen wie bei der Citronensäure. Der Weinsäure oder Dioxybernsteinsäure kommt die Constitution zu:

$$\begin{array}{l} CH(OH) - COOH. \\ | \\ CH(OH) - COOH. \end{array}$$

Sie enthält 4 Kohlenstoffatome, von denen 2, die der Carboxylgruppen, verhältnismässig leicht als Kohlensäure austreten können. Die procentische Berechnung:

$$C_4 = 48 = 32\% \text{ C.}$$
$$H_6 = 6 = 4\% \text{ H.}$$
$$O_6 = 96 = 64\% \text{ O.}$$

ergiebt also in 100 Teilen Weinsäure 32 Teile Gesammtkohlenstoff und 16 Teile leicht zu CO_2 oxydirbaren Kohlenstoff. Das Ergebnis der Versuche mit Weinsäure lässt sich tabellarisch daher folgendermassen zusammenstellen:

100 Theile $C_4H_6O_6$ enthalten			können	haben	$\frac{(CO_2)\beta}{(CO_2)\alpha} \times 100$	
Versuche	$C\alpha$	Leichtoxydirbar $C\beta$	ergeben:			
IX.	32	16	58,66	24	40,91	Holzkohle sterilisirt + Weinsäure.
X.	32	16	58,66	?	?	Sand sterilisirt + weinsaurem Natrium.
XI.	32	16	58,66	28,27	48,27	Gewöhnl. Gartenerde + weinsaurem Natrium.

Bei den Schlussfolgerungen, welche sich aus den Ergebnissen der vorstehend besprochenen Versuchen ziehen lassen, ist Folgendes zu berücksichtigen:

Es lag in meiner Absicht, die Oxydation organischer Verbindungen durch den Luftsauerstoff zum Teil auf sterilisirtem, zum Teil auf nicht sterilisirtem Substrat vor sich gehen zu lassen. Der Oxydationsvorgang musste begreiflicher Weise um so energischer und rascher vor sich gehen, je inniger die Berührung der zu oxydirenden Substanz mit dem Luftsauerstoff war. Es kam also darauf an, den zu verwendenden organischen Verbindungen eine möglichst grosse Oberfläche zu geben. Als Substrat empfahl sich daher durchlässige sandige Erde und Holzkohle, letztere noch im höheren Grade als erstere wegen ihrer ausgezeichneten Porosität.

Aus diesem Grunde wählte ich die von mir verwendeten Substrate. Wenn aber diese in einer Richtung sich als brauchbar erwiesen, so boten sie andrerseits eine gewisse Schwierigkeit, soferne sie schwer zu sterilisiren und nach gelungener Sterilisirung schwer von Keimen frei zu halten sind. Ich habe ausgeglühte Erde, sowie ausgeglühte Kohle in Flaschen oder Blechgefässe eingefüllt und die Gefässe nachher kurz vor dem Versuch im strömenden Dampf sterilisirt. Ich glaube aber, dass diese Sterilisirung keine absolute gewesen ist. Ferner ist es wohl möglich, dass bei dem mehrfachen Oeffnen und Schliessen der Ligaturen des Apparates gelegentlich des Einbringens der Citronensäure zugleich auch Mikroorganismen in die Flaschen gelangt sind. Ich mache daher für die Mehrzahl der Versuche, bei welchen eine Sterilisirung mit Wasserdampf stattfand, die Annahme, dass ein Rest der Bakterien der Sterilisirung entgangen ist und beurteile dem entsprechend die Resultate dieser Versuche.

Ungleich leichter als bei Erdboden und Kohle war die Sterilisirung möglich bei dem Glaspulver, bei welchem

es nur darauf ankam, die an der Oberfläche der einzelnen Partikelchen haftenden Mikroorganismen zu töten. Das Ergebnis des Versuchs mit Glaspulver weicht, wie zu erwarten war, bedeutend von dem anderer Versuche ab. Aehnlich dem Resultat dieses Versuches ist dasjenige von Versuch X, bei welchem ein Sand als Substrat diente, der 6mal längere Zeit mit Wasserdampf behandelt war und somit als völlig sterilisirt gelten konnte. Eine durchaus sichere Sterilisirung liess sich ferner bei Versuch VI — Citronensäurelösung ohne Substrat — erreichen, und hier zeigte sich nach 7tägigem Durchleiten kohlensäurefreier Luft noch nicht die geringste Trübung in der Vorlage.

Ich glaube somit bei den 11 Versuchen folgende Einteilung machen zu müssen:

1. in solche, bei denen das Substrat überhaupt nicht sterilisirt war,

(Versuch I, III und XI).

2. In solche, bei denen dies in höherem oder geringerem Grade der Fall war,

(Versuch II, III, IV, VII und IX) und

3. in solche, bei denen die Sterilisirung vollständig erreicht war,

(Versuch VI und X und diesen Versuchen nahe stehend V).

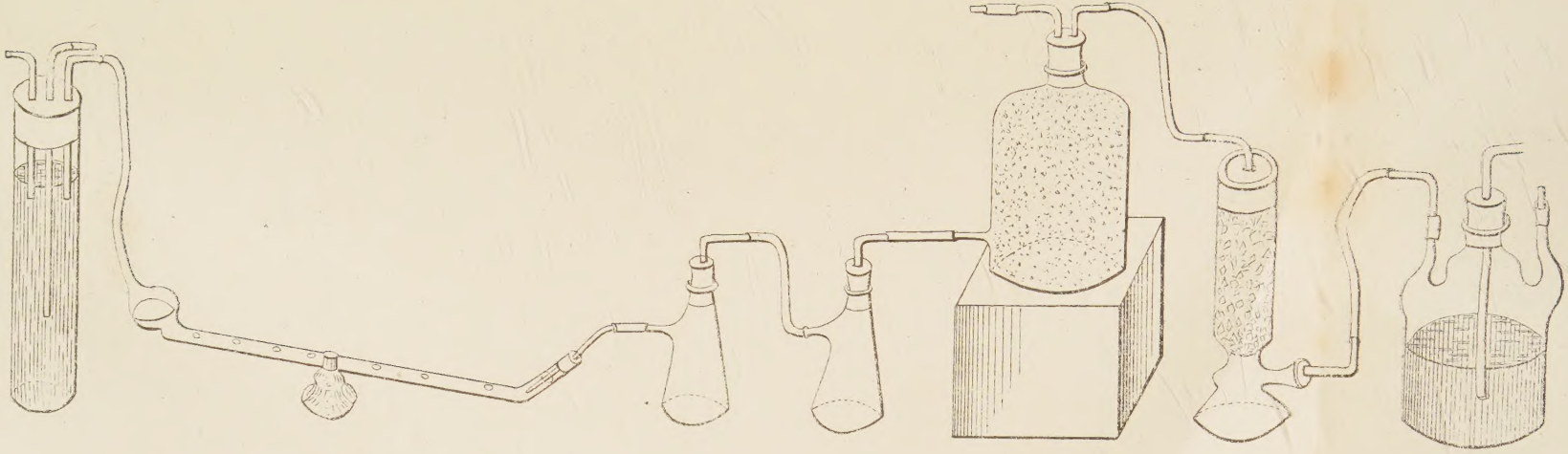
Die Natriumsalze der Citronen- und Weinsäure wurden in derselben Weise zersetzt wie die freien Säuren selbst. Man kann zwar annehmen, dass die letzteren leichter zerfallen als die Salze, doch lassen die Versuche einen Unterschied in dieser Beziehung nicht erkennen. Nach Vorstehendem glaube ich die Ergebnisse meiner Versuche dahin zusammenfassen zu können:

Dass organische Verbindungen, welche in feinster Verteilung auf irgend einem Substrat der Oxydation des Luftsauerstoffs unterworfen werden, bei un-

eingeschränkter gleichzeitiger Mitwirkung der Mikroorganismen in verhältnissmässig kurzer Zeit oxydirt werden,

dass ferner nach teilweiser Abtötung der Mikroorganismen dieser Oxydationsprozess sich beträchtlich verlangsamt, und dass endlich bei vollständigem Abschlusss von Mikroorganismen in kürzerer Zeit eine Oxydation überhaupt nicht stattfindet.

Da sich meine Versuche nur auf Prüfung des Verhaltens der Citronen- und Weinsäure erstreckten, so können diese Schlussfolgerungen auch nur gelten für Verbindungen von ähnlicher Beständigkeit wie jene. Es wäre für die Beurteilung der im Erdboden vor sich gehenden Oxydationsprozesse von höchstem Interesse, diese Versuche auch auf eine Reihe anderer Verbindungen auszudehnen. Vor allen Dingen scheint es mir höchst wichtig, festzustellen, wie weit die Oxydationskraft des Luftsauerstoffs bei vollständigem Abschluss von Mikroorganismen reicht.

In 2 Fällen habe ich gefunden, dass der Luftsauerstoff keine Oxydation bewirkt. Doch dauerten beide Versuche nur wenige Tage und in dieser Frage wäre erst dann ein Urteil abzugeben, wenn die Versuche Monate lang, bei verschiedenen Temperaturen und an zahlreichen Verbindungen durchgeführt worden wären.

Diese Versuche wurden ausgeführt im physiologischen Institut der Universität Erlangen. Eine Fortsetzung derselben wird demnächst in Angriff genommen werden.